

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 81108199.1

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>: A 01 N 25/10  
A 01 N 25/34

(22) Anmeldetag: 12.10.81

(30) Priorität: 22.10.80 DE 3039882

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
05.05.82 Patentblatt 82/18

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

(71) Anmelder: BAYER AG  
Zentralbereich Patente, Marken und Lizzenzen  
D-5090 Leverkusen 1, Bayerwerk(DE)

(72) Erfinder: von Bittera, Miklos  
Max-Scheler-Strasse 7  
D-5090 Leverkusen 3(DE)

(72) Erfinder: Dorn, Hubert, Dr.  
Pahlke Strasse 71  
D-5600 Wuppertal 1(DE)

(72) Erfinder: Schäpel, Dietmar, Dr.  
Johanniterstrasse 15  
D-5000 Köln 80(DE)

(72) Erfinder: Stendel, Wilhelm, Dr.  
In den Birken 55  
D-5600 Wuppertal 1(DE)

(72) Erfinder: Voege, Herbert, Dr.  
Martin-Buber-Strasse 41  
D-5090 Leverkusen 3(DE)

(54) Ektoparasitizidhaltige Polyurethane.

(57) Die Erfindung betrifft ektoparasitizide Polyurethane, die aus einem hydrophoben in Wasser nicht quellbaren Polyurethan bestehen, das, bezogen auf das Polyurethan, 2 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-% eines Ektoparasitizids oder einer Ektoparasitizidkombination und, bezogen auf das Polyurethan, 5 - 35 Gew.-%, vorzugsweise 8 - 25 Gew.-%, eines Spreitmittels enthält.

EP 0 050 784 A1

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

5090 Leverkusen, Bayerwerk

Zentralbereich

Patente, Marken und Lizenzen Ad/KÜ-c

Ektoparasitizidhaltige Polyurethane

5

Die vorliegende Erfindung betrifft neue ektoparasitizid-haltige Polyurethane, die Spreitmittel und Ektoparasitizide oder Ektoparasitizidabmischungen enthalten, sowie Platten, Folien, Formkörper, Beschichtungen oder Imprägnierungen, bestehend aus solchen Polyurethanen und deren Verwendung bei der Bekämpfung von Ektoparasiten.

10

15

Die bisher beschriebenen und auch im Handel befindlichen ektoparasitizid wirksamen PVC-Systeme, z.B. in Form von Halsbändern für Kleintiere, bestehen im allgemeinen aus thermoplastischem Polyvinylchlorid, in welches durch Co-Extrusion ein insektizider bzw. ektoparasitizider Wirkstoff, z.B. 0,0-Dimethyldichlorvinylphosphat, eingearbeitet wurde. PVC-Systeme auf dieser Basis führen gelegentlich beim Tier zu Hautschäden; nachteilig ist auch die kurze Anwendungszeit des Bandes infolge des relativ hohen Dampfdruckes von 0,0-Dimethyldichlorvinylphosphat ( $1,2 \times 10^{-1}$  mm Hg).

In der US-PS 3 852 416 werden Tierhalsbänder auf Basis von plastifizierten, thermoplastischen Polymeren, vorzugsweise weichgemachtem Polyvinylchlorid, beschrieben, welche weniger leicht flüchtige Carbamate als insektizide Wirkstoffe enthalten. Während aus den bisher bekannten ektoparasitizid wirksamen Kunststoffhalsbändern 5 leicht flüchtige Wirkstoffe wie 0,0-Dimethyldichlorvinylphosphat rasch direkt in die Gasphase übergehen, diffundieren schwerer flüchtige Insektizide wie die erwähnten Carbamate langsam aus dem Band heraus und 10 bilden eine weiße, staubförmige Schicht auf seiner Oberfläche. Ein Teil des Wirkstoffes geht durch Sublimation in die Dampfphase über und wirkt dort, ein anderer Teil wird als Staub über das zu behandelnde 15 Tier verteilt.

Das erwähnte Ausblühen bzw. Ausschwitzen des Wirkstoffes an der Oberfläche des PVC-Systems ist mit einer Reihe von Nachteilen verbunden.

Bei längerer Lagerung des PVC-Systems vor dem Gebrauch 20 diffundiert eine größere Menge des Wirkstoffes an die Oberfläche und reichert sich dort an. Bei der Anwendung befindet sich dann eine sehr hohe Dosis des Insektizides an der Oberfläche, die zwar für eine gute Sofortwirkung sorgt, jedoch bereits schon an der 25 Grenze der für das Tier toxischen Menge liegen kann.

Der an der Oberfläche vorhandene Wirkstoff wird rasch abgerieben. Die in den tieferen Schichten des Bandes

liegende Wirksubstanz diffundiert jedoch nur sehr langsam an die Oberfläche nach. Die Freisetzung des Insektizids ist also nicht wie gewünscht über einen möglichst langen Zeitraum hinweg linear.

5 Der an der Oberfläche des PVC-Systems befindliche staubförmige, weiße Wirkstoff verleiht diesem ein äußerst unansehnliches, staubiges oder verschimmeltes Aussehen.

10 Die Wirkstoff-Freisetzung wird beim 0,0-Dimethyldichlor-vinylphosphat und bei Carbamaten durch in PVC übliche Weichmacher, wie Phthalate, Adipate etc. beeinflußt.

15 Die oben erwähnten Schwierigkeiten lassen sich vermeiden, wenn man als Träger für die verschiedenen Ektoparasitizide oder deren Kombinationen in Wasser nicht quellbare Polyurethane einsetzt, die bestimmte Mengen Spreitmittel enthalten.

Unter spreitenden Ölen werden solche ölichen Flüssigkeiten verstanden, die sich auf der Haut besonders gut verteilen. Sie sind als solche in der Kosmetik bekannt. Nach einem Vorschlag von R. Reymer, Pharm. Ind. 32, 577 (1970) können sie z. B. durch ihre Oberflächenspannung gegen Luft charakterisiert werden, die danach weniger als 30 dyn/cm betragen sollte.

20 Die Erfindung betrifft daher ektoparasitizide Polyurethane, die aus einem hydrophoben in Wasser nicht quellbaren Polyurethan bestehen, das, bezogen auf das Polyurethan, 2 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-% eines Ektoparasitizids oder einer Ektoparasitizidkombination und, bezogen auf das Polyurethan, 5 - 35 Gew.-%, vorzugsweise 8 - 25 Gew.-%, eines Spreitmittels enthält.

Unter "hydrophob" bzw. "nicht quellbar" werden erfindungsgemäß Polyurethane verstanden, welche beim Eintauchen in Wasser von 20°C im Verlauf von 24 Stunden weniger als 2 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 0,5 Gew.-%, an Wasser durch Quellung aufnehmen.

5

Neben einem technisch unkomplizierten Herstellungsverfahren haben diese erfindungsgemäßen Polyurethan-Spreitmittel-Systeme vor allem den Vorteil, daß aus ihnen der Wirkstoff über einen Zeitraum von einigen 10 Monaten hinweg kontinuierlich und im wesentlichen linear freigesetzt wird.

Überraschenderweise diffundiert nämlich der Wirkstoff aus dem Polyurethan in so abgestufter Weise an die Oberfläche, daß er von dort gleichmäßig durch Sublimation bzw. auf mechanischem Wege an die Umgebung abgegeben wird. Es bilden sich keine merklichen Ausblühungen an der Oberfläche, bei längerer Lagerung wird ein gefälliges Aussehen bewahrt, und es treten 15 keine Toxizitätsprobleme auf. Der Wirksamkeitszeitraum wird deutlich verlängert bzw. ist durch den gezielten Spreitmittel-Einsatz beeinflußbar.

Der Wirkstoff lagert sich an der Oberfläche des Polyurethans nicht in sichtbaren Kristallen ab, so daß 20 die erfindungsgemäßen Polyurethane, z.B. in Form von Platten bzw. Folien, weder an der Ober- noch an der Unterseite ein staubiges Aussehen besitzen. Trotzdem wirken die Polyurethane über einen 25 Zeitraum von mehr als 4 Monaten,

wie im Beispielteil näher erläutert wird. Die in vitro-Freisetzungsversuche zeigen, daß aus den erfindungsgemäßen Polyurethanen der Wirkstoff auch nach längerer Lagerung kontinuierlich abgegeben

5 wird, während aus einer vergleichbaren Formulierung auf Basis von Polyvinylchlorid die Hauptmenge des Wirkstoffes bereits nach kurzer Zeit herausdiffundiert ist. Danach wird pro Zeiteinheit nur noch eine sehr geringe Menge des Ektoparasitizids freigesetzt.

10 Als Ektoparasitizide kommen Carbamate mit einem Dampfdruck zwischen ca.  $10^{-4}$  und  $10^{-6}$  Torr bei 20°C in Betracht. Derartige Verbindungen werden beispielsweise in der US-PS 3 852 416 genannt; ihre Herstellung wird in den US-Patentschriften 2 903 478 und 3 203 853 beschrieben.

15 Erfindungsgemäß bevorzugt wird 2-Isopropoxyphenyl-N-methyl-carbamat mit einem Dampfdruck von  $6,5 \times 10^{-6}$  mm Hg als ektoparasitizide Komponente eingesetzt.

20 Andere erfindungsgemäß geeignete Carbamate sind z.B. 3-Tolyl-N-methylcarbamat, 3,4-Xylyl-N-methylcarbamat, m-(1-Methylbutyl)-phenyl-N-methylcarbamat, (2-Ethyl-thiomethyl-phenyl)-N-methylcarbamat, 4-Dimethylamino-m-tolyl-N-methylcarbamat, 2,3-Dihydro-2,2-dimethylbenzfuranyl-7-N-methylcarbamat, 2-Dimethylcarbamoyl-25 3-methyl-5-pyrazolyl-dimethylcarbamat und 2-Dimethylamino-5,6-dimethylpyrimidin-4-yl-dimethylcarbamat.

Als Ektoparasitizide kommen außerdem insbesondere synthetische Pyrethroide z.B. solche der DE-OS 2 730 515, bevorzugt jedoch 3-Phenoxy-4-fluor- $\sqrt{V}$ -cyano-benzyl-2,2-dimethyl-3- $\sqrt{2}$ -(4-chlorphenyl)-2-chlor-vinyl $\sqrt{7}$ -cyclopropancarboxylat und deren Isomere und 5  
Permehrinsäurepentafluorbenzylester, in Frage.

Die Ektoparasitizide können einzeln oder in Kombinationen zur Anwendung gelangen. Der Gehalt an Ektoparasitiden beträgt 2 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 20 10  
Gew.-%, bezogen auf das Polyurethan.

Die erfindungsgemäßen Polyurethane werden in an sich bekannter Weise durch Umsetzung von Polyisocyanaten mit höhermolekularen, mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Gruppen aufweisenden Verbindungen sowie gegebenenfalls niedermolekularen Kettenverlängerungsmitteln und/oder monofunktionellen Kettenabbrechern 15  
hergestellt.

Als Ausgangskomponenten bei der Herstellung der Polyurethane kommen aliphatische, cycloaliphatische, 20  
araliphatische, aromatische und heterocyclische Polyisocyanate in Betracht, wie sie z.B. von W. Siegfried in Liebig's Annalen der Chemie, 562, Seiten 75 bis 136, beschrieben werden. Beispielhaft seien genannt: Ethylen-diisocyanat, 1,4-Tetramethylendiisocyanat,

25  
1,6-Hexamethylendiisocyanat, 1,12-Dodecandiiso-cyanat, Cyclobutan-1,3-diisocyanat, Cyclohexan-1,3- und -1,4-diisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Verbindungen, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-iso-cyanatomethyl-cyclohexan (s. DE-AS 1 202 785 und 30  
US-PS 3 401 190), 2,4- und 2,6-Hexahydrotoluylene-

diisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Verbindungen; Hexahydro-1,3- und/oder -1,4-phenylen-diisocyanat, Perhydro-2,4'- und/oder -4,4'-diphenylmethan-diisocyanat, 1,3- und 1,4-Phenylendiisocyanat, 5 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Verbindungen; Diphenylmethan-2,4'- und/oder -4,4'-diisocyanat, Naphthylen-1,5-diisocyanat, Triphenylmethan-4,4', 4"-triisocyanat, Polyphenylpolymethylen-polyisocyanate, wie sie durch Anilin-10 Formaldehyd-Kondensation und anschließende Phosgenierung erhalten und z.B. in den GB-PSen 874 430 und 848 671 beschrieben werden; m- und p-Isocyanatophenyl-sulfonyl-isocyanate gemäß der US-PS 3 454 606; perchlorierte Arylpolyisocyanate, wie sie z.B. in der DE-AS 1 157 15 601 und in der US-PS 3 277 138 beschrieben werden; Carbodiimidgruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie in der DE-PS 1 092 007 und in der US-PS 3 152 162 beschrieben werden; Diisocyanate, wie sie in der US-PS 3 492 330 beschrieben werden; Allophanatgruppen auf-20 weisende Polyisocyanate, wie sie z.B. in der GB-PS 994 890, der DE-PS 761 626 und der veröffentlichten holländischen Patentanmeldung 7 102 524 beschrieben werden; Isocyanuratgruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie z.B. in der US-PS 3 001 973, in den DE-PSen 25 1 022 789, 1 222 067 und 1 027 394 sowie in den DE-OSen 1 929 034 und 2 004 048 beschrieben werden; Urethan-30 gruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie z.B. in der DE-PS 752 261 oder in der US-PS 3 394 164 beschrieben werden; acylierte Harnstoffgruppen aufweisende Polyisocyanate gemäß der DE-PS 1 230 778; Biuretgruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie z.B. in der DE-PS 1 101 394, in den US-PSen 3 124 605 und 3 201 372, sowie in der GB-PS 889 050 beschrieben

werden; durch Telomerisationsreaktionen hergestellte Polyisocyanate, wie sie z.B. in der US-PS 3 654 106 beschrieben werden; Estergruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie zum Beispiel in den GB-PSen 965 474 und 1 072 956, in der US-PS 3 567 763 und in der DE-PS 1 231 688 genannt werden; Umsetzungsprodukte der oben genannten Isocyanate mit Acetalen gemäß der DE-PS 1 072 385 und polymere Fettsäurereste enthaltende Polyisocyanate gemäß der US-PS 3 455 883.

10 Es ist auch möglich, die bei der technischen Isocyanat-herstellung anfallenden, Isocyanatgruppen aufweisenden Destillationsrückstände, gegebenenfalls gelöst in einem oder mehreren der vorgenannten Polyisocyanaten, einzusetzen. Ferner ist es möglich, beliebige Mischungen der vorgenannten Polyisocyanate zu verwenden.

15 Bevorzugte Polyisocyanate sind im allgemeinen die Toluylendiisocyanate und die Diphenylmethandiisocyanate.

20 Ausgangskomponenten für die Herstellung der Polyurethane sind ferner Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen mit einem Molekulargewicht in der Regel von 400 - 10 000. Hierunter versteht man neben Amino-25 gruppen, Thiolgruppen oder Carboxylgruppen aufweisenden Verbindungen vorzugsweise Polyhydroxylverbindungen, insbesondere zwei bis acht Hydroxylgruppen aufweisende

Verbindungen, speziell solche vom Molekulargewicht  
800 bis 10 000, vorzugsweise 1000 bis 6000, z.B.  
mindestens zwei, in der Regel 2 bis 8, vorzugsweise  
aber 2 bis 4, Hydroxylgruppen aufweisende Polyester,  
5 Polyäther, Polythioäther, Polyacetale, Polycarbonate  
und Polyesteramide, wie sie für die Herstellung  
von homogenen und von zellförmigen Polyurethanen an  
sich bekannt sind.

Die in Frage kommenden Hydroxylgruppen aufweisenden  
10 Polyester sind z.B. Umsetzungsprodukte von mehr-  
wertigen, vorzugsweise zweiwertigen und gegebenenfalls  
zusätzlich dreiwertigen Alkoholen mit mehrwertigen,  
vorzugsweise zweiwertigen, Carbonsäuren. Anstelle  
der freien Polycarbonsäuren können auch die ent-  
15 sprechenden Polycarbonsäureanhydride oder ent-  
sprechenden Polycarbonsäureester von niedrigen Al-  
koholen oder deren Gemische zur Herstellung der  
Polyester verwendet werden. Die Polycarbonsäuren  
können aliphatischer, cycloaliphatischer, aromatischer  
20 und/oder heterocyclischer Natur sein und gegebenen-  
falls, z.B. durch Halogenatome, substituiert und/oder  
ungesättigt sein.

Als Beispiele hierfür seien genannt: Bernsteinsäure,  
Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure,  
25 Phthalsäure, Isophthalsäure, Trimellitsäure, Phthal-  
säureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Hexa-  
hydrophthalsäureanhydrid, Tetrachlorphthalsäureanhydrid,  
Endomethylentetrahydrophthalsäureanhydrid, Glutar-

5 säre anhydrid, Maleinsäure, Maleinsäure anhydrid, Fumarsäure, dimere und trimere Fettsäuren wie Ölsäure, gegebenenfalls in Mischung mit monomeren Fettsäuren, Terephthalsäure dimethylester und Terephthalsäure-bis-glykolester.

10 Als mehrwertige Alkohole kommen z.B. Ethylenglykol, Propylenglykol-(1,2) und -(1,3), Butylenglykol-(1,4) und -(2,3), Hexandiol-(1,6), Octandiol-(1,8), Neopentylglykol, Cyclohexandimethanol(1,4-Bis-hydroxymethylcyclohexan), 2-Methyl-1,3-propandiol, Glycerin, Trimethylolpropan, Hexantriol-(1,2,6), Butantriol-(1,2,4), Trimethyläthan, Pentaerythrit, Chinit, Mannit und Sorbit, Methylglykosid, ferner Diethylen-glykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Polyethylenglykole, Dipropylenglykol, Polypropylenglykole, Dibutylenglykol und Polybutylenglykole in frage. Die Polyester können anteilig endständige Carboxylgruppen aufweisen. Auch Polyester aus Lactonen, z.B.  $\alpha$ -Caprolacton oder Hydroxycarbonsäuren, z.B.  $\omega$ -Hydroxycapron-säure, sind einsetzbar.

25 Auch die erfindungsgemäß in Frage kommenden, mindestens zwei, in der Regel zwei bis acht, vorzugsweise zwei bis drei, Hydroxylgruppen aufweisenden Polyäther sind solche der an sich bekannten Art und werden z.B. durch Polymerisation von Epoxiden wie Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Tetrahydrofuran, Styroloxid oder Epichlorhydrin mit sich selbst, z.B. in Gegenwart von  $BF_3$ , oder durch Anlagerung dieser Epoxide, gegebenen-

falls im Gemisch oder nacheinander, an Startkomponenten mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen wie Wasser, Alkohole, Ammoniak oder Amine, z.B. Ethylen-  
glykol, Propylenglykol-(1,3) oder -(1,2), Trimethylol-  
5 propan, 4,4'-Dihydroxy-diphenylpropan, Anilin, Äthanol-  
amin oder Ethylendiamin hergestellt. Auch Sucrosepoly-  
äther, wie sie z.B. in den DE-ASen 1 176 358 und  
1 064 938 beschrieben werden, kommen erfindungsgemäß  
infrage. Vielfach sind solche Polyäther bevorzugt,  
10 die überwiegend (bis zu 90 Gew.-%, bezogen auf alle  
vorhandenen OH-Gruppen im Polyäther) primäre OH-Gruppen  
aufweisen. Auch durch Vinylpolymerivate modifizierte  
Polyäther, wie sie z.B. durch Polymerisation von  
Styrol und Acrylnitril in Gegenwart von Polyäthern  
15 entstehen US-PSen 3 383 351, 3 304 273, 3 523 093,  
3 110 695, deutsche Patentschrift 1 152 536), sind  
geeignet, ebenso OH-Gruppen aufweisende Polybutadiene.

Unter den Polythioäthern seien insbesondere die Kondensationsprodukte von Thiodiglykol mit sich selbst und/  
20 oder mit anderen Glykolen, Dicarbonsäuren, Formaldehyd, Aminocarbonsäuren oder Aminoalkoholen angeführt. Je nach den Co-Komponenten handelt es sich bei den Produkten um Polythiomischäther, Polythioätherester oder Polythioätheresteramide.

25 Als Polyacetale kommen z.B. die aus Glykolen, wie Diethylenglykol, Triethylenglykol, 4,4'-Dioxethoxy-diphenyldimethylmethan, Hexandiol und Formaldehyd herstellbaren Verbindungen infrage. Auch durch Poly-

merisation cyclischer Acetale lassen sich erfindungsgemäß geeignete Polyacetale herstellen.

Als Hydroxylgruppen aufweisende Polycarbonate kommen solche der an sich bekannten Art in Betracht, die z.B.

5 durch Umsetzung von Diolen wie Propandiol-(1,3), Butandiol-(1,4) und/oder Hexandiol-(1,6), Diethylen-glykol, Triethylenglykol oder Tetraethylenglykol mit Diarylcarbonaten, z.B. Diphenylcarbonat, oder Phosgen hergestellt werden können.

10 Zu den Polyesteramiden und Polyamiden zählen z.B. die aus mehrwertigen gesättigten und ungesättigten Carbonsäuren bzw. deren Anhydriden und mehrwertigen gesättigten und ungesättigten Aminoalkoholen, Diaminen, Polyaminen und ihren Mischungen gewonnenen, vorwiegend  
15 linearen Kondensate.

Auch bereits Urethan- oder Harnstoffgruppen enthaltende Polyhydroxylverbindungen sowie gegebenenfalls modifizierte natürliche Polyole, wie Rizinusöl, Kohlenhydrate oder Stärke, sind verwendbar. Auch Anlagerungsprodukte  
20 von Alkylenoxiden an Phenol-Formaldehyd-Harze oder auch an Harnstoff-Formaldehydharze sind erfindungsgemäß einsetzbar.

Vertreter dieser erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen sind z.B. in High Polymers, Vol. XVI, "Polyurethans, Chemistry and Technology", verfaßt von  
25 Saunders-Frisch, Interscience Publishers, New York,

London, Band I, 1962, Seiten 32 - 42 und Seiten  
44 - 54 und Band II, 1964, Seiten 5 - 6 und 198 -  
199, sowie im Kunststoff-Handbuch, Band VII,  
Vieweg-Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München, 1966,  
z.B. auf den Seiten 45 - 71, beschrieben.

5

Selbstverständlich können Mischungen der obengenannten  
Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Iso-  
cyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen mit  
einem Molekulargewicht von 400 - 10 000, z.B. Mi-  
schungen von Polyäthern und Polyestern, eingesetzt  
werden.

10

Als erfindungsgemäß gegebenenfalls einzusetzende Aus-  
gangskomponenten kommen auch Verbindungen mit mindestens  
zwei gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasser-  
stoffatomen von einem Molekulargewicht 32 - 400 in  
frage. Auch in diesem Fall versteht man hierunter  
Hydroxylgruppen und/oder Aminogruppen und/oder Thiol-  
gruppen und/oder Carboxylgruppen aufweisende Ver-  
bindungen, vorzugsweise Hydroxylgruppen und/oder  
15 Aminogruppen aufweisende Verbindungen, die als  
Kettenverlängerungsmittel oder Vernetzungsmittel  
dienen. Diese Verbindungen weisen in der Regel 2 bis  
20 8 gegenüber Isocyanaten reaktionsfähige Wasserstoff-  
atome auf, vorzugsweise 2 oder 3 reaktionsfähige  
25 Wasserstoffatome.

Als Beispiele für derartige Verbindungen seien ge-  
nannt:

Ethylenglykol, Propylenglykol-(1,2) und -(1,3),  
Butylenglykol-(1,4) und -(2,3), Pentandiol-(1,5),  
Hexandiol-(1,6), Octandiol-(1,8), Neopentylglykol,  
1,4-Bis-hydroxymethyl-cyclohexan, 2-Methyl-1,3-  
5 propandiol, Glyzerin, Trimethylolpropan, Hexantriol-  
(1,2,6), Trimethyloläthan, Pentaerythrit, Chinit,  
Mannit und Sorbit, Diethylenglykol, Triethylenglykol,  
Tetraethylenglykol, Polyethylenglykole mit einem  
Molekulargewicht bis 400, Dipropylenglykol, Poly-  
10 propylenglykole mit einem Molekulargewicht bis 400,  
Dibutylenglykol, Polybutylenglykole mit einem Mole-  
kular gewicht bis 400, 4,4'-Dihydroxy-diphenylpropan,  
Di-hydroxymethyl-hydrochinon, Äthanolamin, Diäthanol-  
amin, Triäthanolamin, 3-Aminopropanol, Ethylendiamin,  
15 1,3-Diaminopropan, 1-Mercapto-3-aminopropan, 4-Hydroxy-  
oder -Amino-phthalsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure,  
Hydrazin, N,N'-Dimethylhydrazin, 4,4'-Diaminodiphenyl-  
methan, Toluylendiamin, Methylen-bis-chloranilin,  
Methylen-bis-antrhanilsäureester, Diaminobenzoësäure-  
20 ester und die isomeren Chlorphenylendiamine.

Auch in diesem Fall können Mischungen von verschie-  
denen Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Iso-  
cyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen mit einem  
Molekulargewicht von 32 - 400 verwendet werden.

25 Erfindungsgemäß können jedoch auch Polyhydroxylver-  
bindungen eingesetzt werden, in welchen hochmolekulare  
Polyaddukte bzw. Polykondensate in feindisperser oder  
gelöster Form enthalten sind. Derartige modifizierte

Polyhydroxylverbindungen werden erhalten, wenn man Polyadditionsreaktionen (z.B. Umsetzungen zwischen Polyisocyanaten und aminofunktionellen Verbindungen) bzw. Polykondensationsreaktionen (z.B. zwischen 5 Formaldehyd und Phenolen und/oder Aminen) direkt *in situ* in den oben genannten, Hydroxylgruppen aufweisenden Verbindungen ablaufen läßt. Derartige Verfahren sind beispielsweise in den DE-ASen 1 168 075 und 1 260 142, sowie den DE-OSen 2 324 134, 2 423 984, 10 2 512 385, 2 513 815, 2 550 796, 2 550 797, 2 550 833 und 2 550 862 beschrieben. Es ist aber auch möglich, gemäß US-PS 3 869 413 bzw. DE-OS 2 550 860 eine fertige wässrige Polymerdispersion mit einer Polyhydroxylverbindung zu vermischen und anschließend aus dem 15 Gemisch das Wasser zu entfernen.

Bei der Verwendung von modifizierten Polyhydroxylverbindungen der oben genannten Art als Ausgangskomponente im Polyisocyanat-Polyadditionsverfahren entstehen in vielen Fällen Polyurethanskunststoffe mit wesentlich 20 verbesserten mechanischen Eigenschaften.

Bei der Auswahl der für die Herstellung des Polyurethans verwendeten höhermolekularen Polyolkomponente ist zu beachten, daß das fertige Polyurethan in Wasser nicht quellbar sein soll. Die Verwendung größerer Mengen an Polyhydroxylverbindungen mit Ethylenoxid- 25 einheiten (Polyethylenglykolpolyäther oder Polyester mit Diethylen- oder Triethylenglykol als Diolkomponente) ist daher zu vermeiden.

Bevorzugt werden hydrophobe Polyester, insbesondere solche auf Basis von Adipinsäure und Ethylenglykol und/oder Butandiol und/oder Neopentylglykol und/oder Hexandiol, Polycarbonatdirole und Polyetherpolyole auf Basis von Propylenoxid oder Tetrahydrofuran eingesetzt. Zur Hydrophobierung des Polyurethans ist es auch in manchen Fällen zweckmäßig (insbesondere wenn größere Mengen an mineralischen Füllstoffen in das Polyurethan eingearbeitet werden), Rizinusöl als Polyolkomponente mitzuverwenden.

Bei der Herstellung der Polyurethane werden oft Katalysatoren mitverwendet. Als mitzuverwendende Katalysatoren kommen solche der an sich bekannten Art in Frage, z.B. tertiäre Amine, wie Triethylamin, Tributylamin, N-Methyl-morpholin, N-Ethyl-morpholin, N-Cocomorpholin, N,N,N',N-Tetramethyl-ethylenediamin, 1,4-Diaza-bicyclo-(2,2,2)-octan, N-Methyl-N'-dimethyl-aminoethyl-piperazin, N,N-Dimethylbenzylamin, Bis-(N,N-diethylaminoethyl)-adipat, N,N-Diethylbenzyl-amin, Pentamethyldiethylentriamin, N,N-Dimethylcyclo-hexylamin, N,N,N',N-Tetramethyl-1,3-butandiamin, N,N-Dimethyl-β-phenylethylamin, 1,2-Dimethylimidazol, 2-Methylimidazol. Als Katalysatoren kommen auch an sich bekannte Mannichbasen aus sekundären Aminen, wie Dimethylamin, und Aldehyden, vorzugsweise Formaldehyd, oder Ketone wie Aceton, Methylethylketon oder Cyclo-hexanon und Phenolen, wie Phenol, Nonylphenol oder Bisphenol in Frage.

Gegenüber Isocyanatgruppen aktive Wasserstoffatome

aufweisende tertiäre Amine als Katalysatoren sind z.B.

Triäthanolamin, Triisopropanolamin, N-Methyl-di-äthanolamin, N-Ethyl-diäthanolamin, N,N-Dimethyl-äthanolamin, sowie deren Umsetzungsprodukte mit Alkylenoxiden, wie Propylenoxid und/oder Ethylenoxid.

Als Katalysatoren kommen ferner Silaamine mit Kohlenstoff-Silizium-Bindungen, wie sie z.B. in der DE-PS 1 229 290 (entsprechend der US-PS 3 620 984) beschrieben sind, in Frage, z.B. 2,2,4-Trimethyl-2-silamorpholin und 1,3-Diethylaminomethyl-tetramethyl-disiloxan.

Als Katalysatoren kommen auch stickstoffhaltige Basen wie Tetraalkylammoniumhydroxide, ferner Alkali-hydroxide wie Natriumhydroxid, Alkaliphenolate wie Natriumphenolat oder Alkalialkoholate wie Natrium-methylat in Betracht. Auch Hexahydrotriazine können als Katalysatoren eingesetzt werden.

Erfindungsgemäß können auch organische Metallverbindungen, insbesondere organische Zinnverbindungen, als Katalysatoren verwendet werden.

Als organische Zinnverbindungen kommen vorzugsweise Zinn(II)-salze von Carbonsäuren wie Zinn(II)-acetat, Zinn(II)-octoat, Zinn(II)-ethylhexoat und Zinn(II)-laurat und die Zinn(IV)-Verbindungen, z.B. Dibutyl-zinnoxid, Dibutylzinndichlorid, Dibutylzinndiacetat,

Dibutylzinndilaurat, Dibutylzinnmaleat oder Dioctylzinnndiacetat in Betracht. Selbstverständlich können alle obengenannten Katalysatoren als Gemische eingesetzt werden.

5 Weitere Vertreter von erfindungsgemäß zu verwendenden Katalysatoren sowie Einzelheiten über die Wirkungsweise der Katalysatoren sind im Kunststoff-Handbuch, Band VII, herausgegeben von Vieweg und Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München 1966, z.B. auf den Seiten  
10 96 bis 102 beschrieben.

Die Katalysatoren werden in der Regel in einer Menge zwischen etwa 0,001 und 10 Gew.-%, bezogen auf die Menge an Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen von  
15 einem Molekulargewicht von 400 bis 10 000, eingesetzt.

Als Spreitmittel oder spreitende Öle kommen folgende Substanzen in Betracht:

Silikonöle verschiedener Viskosität;  
Fettsäureester aus gesättigten Fettsäuren der Kettenlänge  
20  $C_8 - C_{18}$  und linearen oder verzweigten Alkoholen der Kettenlänge  $C_2 - C_8$  wie zum Beispiel Laurinsäurehexylester, Ethylstearat, Isopropylmyristat, Isopropylpalmitat, Isopropylstearat, Dipropylenglykolpelargonat, Butylstearat;  
Fettsäureester aus ungesättigten Fettsäuren der Kettenlänge  
25  $C_{16} - C_{20}$  und linearen oder verzweigten Alkoholen der Kettenlänge  $C_2 - C_{12}$ , wie zum Beispiel Ölsäuredecylester;  
Fettsäureester aus gesättigten Dicarbonsäuren der Kettenlänge  
30  $C_2 - C_{10}$  und Alkoholen der Kettenlänge  $C_2 - C_6$ , wie zum Beispiel Adipinsäurediisopropylester, Dibutylsebacat, Diisodecyladipat, Dibutyladipat;

- 19 -

Triglyceride mit Fettsäuren der Kettenlänge C<sub>7</sub> - C<sub>18</sub> wie z.B. Capryl/Caprinsäuretriglycerid, Stearinsäuretriglycerid;

Partialglyceride gesättigter oder ungesättigter Fettsäuren.

Fettalkohole, wie Isotridecylalkohol, 2-Octyldodecanol, Cetylstearyl-alkohol, Oleylalkohol; Fettsäuren, wie  
10 Ölsäure, Stearinsäure. Besonders gut geeignete spreitende Öle sind Isopropylmyristat, Isopropylstearat, Isopropylpalmitat, Laurinsäurehexylester, Ölsäuredecylester, Dibutylstearat, Dibutylsebacat, Paraffinöl, Ethylhexylpalmitat/Stearat, bzw. Isotri-  
15 decylstearat.

Der Gehalt an Spreitmitteln beträgt 5 bis 35 Gew.-%, vorzugsweise 8 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Polyurethan.

Als in den erfindungsgemäßen Polyurethanen gegebenenfalls enthaltenen Füll- und Zusatzstoffe sind die in der Polyurethanchemie an sich bekannten Stoffe zu verstehen, wie z.B. Füllstoffe und Kurzfasern auf an-  
20 organischer oder organischer Basis, färbende Agenzien wie Farbstoffe und Farbpigmente, wasserbindende  
25 Mittel, oberflächenaktive feste Substanzen oder pH-stabilisierende Mittel.

Als anorganische Füllstoffe seien beispielsweise Schwerspat, Titandioxid, Quarzsand, Kaolin, Ruß und

Mikroglaskugeln genannt. Von den organischen Füllstoffen können z.B. Pulver auf Basis von Polystyrol oder Polyvinylchlorid eingesetzt werden.

Als Kurzfasern kommen z.B. Glasfasern von 0,1 bis 1 mm Länge oder Fasern organischer Herkunft, wie z.B. Polyester- oder Polyamidfasern, in Frage. Um den erfindungsgemäßen Polyurethanen die gewünschte Färbung zu verleihen, können die bei der Einfärbung von Polyurethanen an sich bekannten Farbstoffe oder Farbpigmente auf 10 organischer oder anorganischer Basis verwendet werden, wie z.B. Eisenoxid- oder Chromoxidpigmente, Pigmente auf Phthalocyanin- oder Monoazo-Basis. Das bevorzugte wasserbindende Mittel sind Zeolithe. Als feste oberflächenaktive Substanzen seien z.B. Cellulosepulver, Aktivkohle, Kieselsäurepräparate und Chrysotil-Asbest genannt.

Zur Stabilisierung der Ektoparasitizide gegen einen zu schnellen Zerfall können auch pH-regulierende Stoffe zugesetzt werden, wie z.B. Stearinsäure oder Puffersysteme auf Basis von anorganischen Phosphorsäuresalzen.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen ektoparasitizid-haltigen Polyurethane kann nach den in der Polyurethan-Chemie an sich bekannten Verfahren erfolgen, wobei man die erfindungsgemäßen Polyurethane nach dem thermoplastischen Verarbeitungsverfahren oder auch nach dem Reaktivverfahren erhalten kann.

Thermoplastische Polyurethane, wie sie durch Umsetzung von Diisocyanaten mit höhermolekularen Dihydroxyverbindungen und niedermolekularen Glykolen als Ketten-

verlängerungsmittel bei einem NCO/OH-Verhältnis zwischen ca. 0,97 und 1,05 entstehen, werden beispielsweise in den GB-PSen 1 210 737, 1 270 836, 1 075 274, 1 110 118, 1 025 970, 1 057 018, 1 087 743 und 849 136, den 5 DE-PSen 1 189 268, 1 103 024, 1 106 958 und 1 106 959 sowie den DE-OSen 2 323 393 und 2 418 075 beschrieben.

Man kann den parasitiziden Wirkstoff diesen thermoplastischen Polyurethanen, welche z.B. in granulierter Form vorliegen, zusammen mit den Spreitmitteln, 10 in geeigneten Mischvorrichtungen, beispielsweise in Trommeln oder in einem Extruder zusetzen; es ist aber auch möglich, den Wirkstoff und Spreitmittel direkt bei der Herstellung des Polyurethans, gegebenenfalls im Gemisch mit einer der Ausgangskomponenten, zuzu- 15 setzen, beispielsweise in einem Verfahren gemäß DE-OS 2 302 564 (=US-PS 3 963 679), wobei Polyisocyanate und Polyhydroxylverbindungen in einer zweitwelligen Schneckenmaschine kontinuierlich miteinander umgesetzt werden. Es ist jedoch hierbei zu beachten, 20 daß die Reaktionstemperatur die Zersetzungstemperatur des als Ektoparasitizid verwendeten Wirkstoffes nicht übersteigt.

Von den in der Polyurethanchemie an sich bekannten und erfindungsgemäß möglichen Herstellungsmethoden unter 25 Verwendung von reaktionsfähigen Gemischen, wie z.B. dem Gieß-, Sprüh- oder Reaktionsspritzgießverfahren, ist das Gießverfahren die erfindungsgemäß bevorzugte Verfahrensweise. Hierbei können die erfindungsgemäßen Polyurethane in an sich bekannter Weise sowohl nach

dem Einstufen- als auch nach dem Prepolymer- oder Semi-prepolymer-Verfahren hergestellt werden.

Von den Verfahrensvarianten beim Gießverfahren ist das Einstufenverfahren erfindungsgemäß besonders bevorzugt.

5 In diesem Fall vermischt man höhermolekulare Polyole, ektoparasitiziden Wirkstoff, Spritzmittel, gegebenenfalls Vernetzer sowie Füll- und Zusatzstoffe und schließlich den Katalysator und mischt anschließend die Isocyanatkomponente hinzu.

10 Bei den Arbeitsweisen nach dem Gießverfahren kann die Förderung, Dosierung und Mischung der Einzelkomponenten oder Komponentengemische mit den für den Fachmann an sich bekannten Vorrichtungen erfolgen.

15 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethane kann kontinuierlich oder diskontinuierlich vorgenommen werden. Die Arbeitsweise hängt von der Form ab, die man den erfindungsgemäßen ektoparasitizidhaltigen Polyurethanen geben möchte. Wenn man z.B. Formteile herstellen will, ist die diskontinuierliche Arbeitsweise durchzuführen. Soll das erfindungsgemäße Polyurethan jedoch z.B. in dünnen Stücken geeigneter Abmessungen hergestellt werden, dann ist eine kontinuierliche Verfahrensweise günstiger. In diesem Fall produziert man zunächst eine endlose Bandware, die man anschließend in einzelne Stücke, z.B. Platten oder Folien, zerteilen kann.

20 Bei der kontinuierlichen Herstellung kann das ektoparasitizidhaltige reaktionsfähige Gemisch auch, bevor

es durch die Reaktion erstarrt, gesprüht,  
oder gerakelt werden. Hierbei kann das reaktions-  
fähige Gemisch auf die verschiedenartigen Materialien  
auf Basis von natürlichen oder synthetischen Roh-  
stoffen 5 aufgebracht werden, z.B. auf Matten, Vliese,  
Gewirke, Gestricke, Schaumfolien oder Gewebe .

Die Bedingungen während der Reaktion lassen sich auch  
in der Weise variieren, daß man entweder kompakte  
oder geschäumte Polyurethane erhält. Wird z.B. Luft ins  
reaktionsfähige Gemisch eingeschlagen, so erhält man  
10 Schaumstoffe.

Erfnungsgemäß können die ektoparasitiziden Wirkstoffe  
auch spreitmittelhaltigen, lösungsmittelfreien Reaktiv-  
systemen, bestehend aus einer höhermolekularen Poly-  
15 isocyanatkomponente und einer Polyaminkomponente,  
zugesetzt werden, wie sie beispielsweise in der DE-OS  
2 448 133 beschrieben werden.

Selbstverständlich ist es erfungsgemäß auch möglich,  
den Wirkstoff in die Lösung eines Polyurethans oder  
Polyurethanharbstoffs einzubringen und anschließend  
20 das Lösungsmittel zu verdampfen. Auch in diesem Falle  
müssen höhere Temperaturen vermieden werden, damit  
keine Zersetzung des Wirkstoffes eintritt. Man ver-  
wendet daher zweckmäßigerweise Lösungen von Polyiso-  
cyanat-Polyadditionsprodukten in schwach polaren,  
25 leicht flüchtigen Lösungsmitteln oder Lösungsmittelge-  
mischen. Derartige sogenannte "Soft-Solvent"-Systeme  
werden beispielsweise in der US-PS 2 957 852, der GB-PS

1 040 055, der DE-PS 6 43 811, der DE-OS 1 694 277  
(= US-PS 3 734 894), den US-PSen 3 609 112, 3 752 786  
und 3 936 409, sowie den DE-OSen 2 221 750 (= US-PS  
3 912 680), 2 221 751 (= US-PS 3 867 350) und 2 221 798  
5 (= US-PS 3 857 809) beschrieben. Auch polarere Lösungs-  
mittelsysteme (z.B. mit Dimethylformamid oder N-  
Methylpyrrolidon) sind brauchbar, wenn die Ausheiz-  
temperatur niedrig genug gehalten wird.

10 Es ist erfindungsgemäß möglich, die Polyurethane auf  
reiner Polyurethanbasis herzustellen, beispielsweise  
durch Spritzvergießen oder Reaktionsspritzvergießen  
eines der genannten Thermoplasten oder Ausreagieren-  
lassen eines reaktiven Gießsystems in einer ge-  
eigneten Form. In vielen Fällen ist es jedoch er-  
15 wünscht, ein geeignetes Trägermaterial (z.B. ein  
Gewebe aus natürlichen und/oder synthetischen Fasern,  
Leder, Kunstleder oder eine poröse oder homogene  
Kunststoff-Folie) mit einem der obengenannten wirk-  
stoffhaltigen thermoplastischen Polyurethane, Zwei-  
20 komponenten-Gießsystem oder in leicht verdampfbaren  
Lösungsmitteln gelösten Einkomponenten-Polyurethane  
zu imprägnieren und/oder zu beschichten. Im allge-  
meinen wird dieses Trägermaterial, z.B. beim Tier-  
halsband nach außen getragen, innen befindet sich  
25 die Beschichtung mit dem ektoparasitizidhaltigen  
Polyurethan. Auf diese Weise ist es möglich, z.B.  
einem Tierhalsband praktisch jedes gewünschte Aus-  
sehen zu geben.

Die erfindungsgemäßen Polyurethane können in unterschiedlichster Weise und in verschiedensten Formen, z.B. als Granulat, Platte, Folie, Band, Block, Stab- oder Formteil, eingesetzt werden.

5 Die erfindungsgemäßen ektoparasitizidhaltigen Polyurethane können in den unterschiedlichsten Bereichen zur Anwendung gelangen, beispielsweise in Form von Platten, Streifen oder Formkörpern, die an Tieren, wie Rindern, in geeigneter Weise befestigt werden,

10 und zwar am Schwanz, an den Hörnern oder den Ohren (Ohrenmarken). Auch in Ställen und Wohnräumen können die erfindungsgemäßen Polyurethane angebracht bzw. aufgestellt oder aufgehängt werden; insbesondere in Ställen können die erfindungsgemäßen Polyurethane

15 als Granulat ausgestreut, als gesprühter Film an Wänden aufgebracht oder als Matten in Form von besprühten Vliesen an Wänden befestigt oder dem Tier aufgelegt werden. Eine weitere Anwendungsmöglichkeit besteht darin, die erfindungsgemäßen Ektoparasitizid enthaltenden Polyurethane in Form von Granulat zur Bekämpfung von *Gastrophilus*-Befall bei Pferden einzusetzen. Eine erfindungsgemäß bevorzugte Anwendungsweise ist das Auslegen bzw. Aufstellen von insektizid-

20 haltigen Polyurethanen zur Bekämpfung von Kakerlaken

25 in Küchen oder sonstigen Räumen.

Die erfindungsgemäßen Polyurethane können mit Erfolg gegen zahlreiche schädliche tierische Parasiten (Ektoparasiten) aus der Klasse der Arachniden und der Klasse der Insekten eingesetzt werden.

Als Ektoparasiten der Klasse der Arachniden, die in tropischen, subtropischen und gemäßigten Breiten eine große Rolle spielen, seien beispielsweise genannt aus der Familie der Ixodidae: die australische und 5 südamerikanische einweitige Rinderzecke (*Boophilus microplus*), die afrikanische einwirtige Rinderzecke (*Boophilus decoloratus*), die mehrwirtigen, in allen Erdteilen an Nutz- und Haustieren parasitierenden Zecken wie *Rhipicephalus appendiculatus*, *Thipicephalus evertsi*, *Amblyomma variegatum*, *Amblyomma hebraeum*, *Amblyomma cayennense*, *Hyalomma truncatum*, *Dermacentor variabilis* und *Ixodes ricinus* und aus der Familie der Gamasidae: die Rote Vogelmilbe (*Dermanyssus gallinae*).

10 Als Ektoparasiten der Klasse der Insekten seien beispielsweise genannt: Mallophaga, wie beispielsweise der Hundhaarling (*Trichodectes canis*), der Rinderhaarling (*Damalinea bavis*), der Schafhaarling (*Damalinea ovis*) und der Hühnerfederling (*Eomen-acanthus stramineus*);

15 Anoplura, wie beispielsweise die Rinderlaus (*Haemato-pinus erysternus*) die Schweinelaus (*Haematopinus suis*) Diptera, wie beispielsweise die Schaflausfliege (*Melophagus ovinus*) und Aphaniptera, wie beispielsweise der Hundefloh (*Ctenocephalides canis*).

20 Die folgenden Beispiele erläutern die vorliegende Erfin-dung. Bei den in den Beispielen angegebenen Teilen han-delt es sich um Gewichtsteile, sofern nichts anderes angegeben ist.

25 30 In den nachfolgenden Beispielen werden folgende ektopara-sitizide Wirkstoffe eingesetzt:

Wirkstoff 1 = 2-Isopropoxyphenyl-N-methylcarbamat  
(Propoxur)

5

Wirkstoff 2 = 3-Phenoxy-4-fluor- $\alpha$ -cyano-benzyl-2,2-  
dimethyl-3- $\beta$ -(4-chlorphenyl)-2-chlor-  
vinyl- $\gamma$ -cyclopropancarboxylat

Wirkstoff 3 = Permethrinsäurepentafluorbenzylester.

Beispiel 1Komponente A:

	Trihydroxypolyether (M.G. 4800)	39,78
	Butandiol-1,4 (Vernetzer)	5,00
5	Pigment (Eisenoxid)	0,50
	Zeolith-Paste (1:1 in Rizinusöl)	0,50
	2-Isopropoxyphenyl-N-methylcarbamat	11,40
	Laurinsäurehexylester	18,00
10	Dibutylzinndilaurat	0,03

Komponente B:

Tripropylenglykol-modifiziertes 24,80  
 4,4'-Diisocyanatodiphenyl-methan,  
 Isocyanatgehalt 23 Gew.-%

15 Beispiel 2Komponente A:

	Trihydroxypolyether (M.G. 4800)	37,98
	Butandiol-1,4 (Vernetzer)	5,00
	Pigment (Eisenoxid)	0,50
20	Zeolith-Paste (1:1 Rizinusöl)	0,50
	Wirkstoff wie in Beispiel 1	11,40
	Isopropylmyristat	20,00
	Dibutylzinndilaurat	0,02

25 Komponente B:

Tripropylenglykol-modifiziertes 24,60  
 4,4'-Diisocyanatodiphényl-methan,  
 Isocyanatgehalt 23 Gew.-%

Beispiel 3Komponente A:

	Trihydroxypolyether (M.G. 4800)	31,063
	Butandiol-1,4	5,000
5	Pigment (Eisenoxid)	0,500
	Zeolith-Paste (1:1 in Rizinusöl)	0,500
	Wirkstoff 1	11,400
	Wirkstoff 2	7,600
10	Isopropylmyristat	20,000
	Dibutylzinndilaurat	0,037

Komponente B:

15	Tripropylenglykol-modifiziertes 4,4'-Diisocyanatodiphenyl-methan, Isocyanatgehalt 23 Gew.-%	23,90
----	---	-------

Beispiel 4Komponente A:

	Trihydroxypolyether (M.G. 4800)	36,273
	Butandiol-1,4	5,000
20	Pigment (Eisenoxid)	0,500
	Zeolith-Paste (1:1 in Rizinusöl)	0,500
	Wirkstoff 1	11,400
	Wirkstoff 2	3,800

Ölsäuredecylester	18,000
Dibutylzinndilaurat	0,027

Komponente B:

5	Tripropylenglykol-modifiziertes 4,4'-Diisocyanatodiphenyl-methan, Isocyanatgehalt 23 Gew.-%	24,500
---	---	--------

Beispiel 5

Komponente A:

10	Trihydroxypolyether (M.G. 4800)	45,5
15	Butandiol-1,4	5,0
	Wirkstoff 1	15,0
	Pigment (Eisenoxid)	0,5
	Zeolith-Paste (1:1 in Rizinusöl)	0,5
20	Ester einer verzweigten Fettsäure mit gesättigten Fettalkoholen $C_{12}-C_{18}$	8,0
	Dibutylzinndilaurat	0,02

Komponente B:

20	Tripropylenglykol-modifiziertes 4,4'-Diisocyanatodiphenyl-methan, Isocyanatgehalt 23 Gew.-%	25,5
----	---	------

Beispiel 6

Komponente A:

25	Trihydroxypolyether (M.G. 4800)	39,175
	Butandiol-1,4	5,00
	Zeolith-Paste (1:1 in Rizinusöl)	0,50

Pigment (Eisenoxid)	0,50
Permethrinsäurepentafluor-	
benzylester	10,00
Isopropylmyristat	20,00
5 Dibutylzinndilaurat	0,025

Komponente B:

10 Tripropylenglykol-modifiziertes 24,8  
4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan,  
Isocyanatgehalt 23 Gew.-%

Weitere Beispiele sind der folgenden Tabelle zu  
entnehmen:

Tabelle

<u>Komponente A</u>	<u>Wirkstoffkonzentration</u>	7	8	9	10	11	12	13
		(M.G. 4800)	(4%)	(4%)	(16%)	(16%)	(14%)	
Trihydroxypolyether	39,175	39,175	44,58	44,58	33,78	33,78	35,59	
Butanol-1,4	5,000	5,000	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	
Eisenoxidpigment	0,500	0,500	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	
Zeolith Paste (1:1 Rizinusöl)	0,500	0,500	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	
Permethrinsäurepenttafluorbenzylester	10,000	10,000	4,00	4,00	16,00	16,00	4,00	
2-Isopropoxypheyl-N-methylcarbamat	-	-	-	-	-	-	10,00	
Isopropylmyristat	20,000	-	20,00	-	20,00	-	20,00	
Laurinsäurehexylester	-	20,000	-	20,00	-	20,00	-	
Dibutylzinndilaurat	0,020	0,020	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	

Le A 20 524

Komponente B

Tripropylenglykol-modifiziertes 4,4'-Diisocyanato-diphenylmethan	24,625	24,625	25,40	25,40	24,20	24,20	24,40
Sollgewicht	100,000	100,000	100,00	100,00	100,00	100,00	100,000

**0050784**

Die Polyurethane gemäß Beispiel 1 bis 5 werden nach dem Gießverfahren mit Hilfe einer Bandanlage kontinuierlich hergestellt. Polyether, Wirkstoff bzw. Wirkstoff-Kombination, Farbpaste, Zeolith-Paste, Spreitmittel und Butandiol-1,4 werden in einem beheizbaren Kessel zusammengemischt und auf 60°C erwärmt. Danach wird der Katalysator (Dibutylzinndilaurat) zugemischt.

5 Die resultierende Mischung ist die Komponente A, die mit der Komponente B mittels eines Mischaggregates vermischt wird. Der Mischkopf ist auf einer hin- und hergehenden Changiervorrichtung befestigt. Aus dem Mischkopf fließt das Reaktionsgemisch kontinuierlich auf das Kunstleder (z.B. Beschichtung) oder auf ein Kunststoffband. Das Reaktionsgemisch beginnt 30 Sekunden nach Verlassen 10 des Mischkopfes zu reagieren und ist nach ca. 60 Sekunden erhärtet.

15 Die Temperatur im Polyurethan-Material steigt innerhalb von 2 Minuten auf ca. 90°C für die Dauer von 1 Minute.

20 Anschließend gleitet die Bandware durch eine Kühlzone. Das Produkt ist soweit verfestigt, daß es über ein System von langsam umlaufenden Keilriemen zur Schneidevorrichtung geleitet werden kann.

25 Aus den in den Beispielen 14 bis 16 aufgeführten Kombinationen von Polyurethankomponenten, Spreitmitteln und Wirkstoffen werden jeweils Polyurethanmassen nach dem

Prepolymererverfahren (über Isocyanatprepolymere) gegossen und dann granuliert. Die Granulate werden nach dem Spritzgußverfahren zu Strangware verarbeitet.

Beispiel 14

5	40,4	Teile eines Polyesters aus Butandiol-1,4 und Adipinsäure (M.G. 2000)
10	5,14	Teile Butandiol-1,4 und 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, in einer Menge, die einem NCO/OH-Verhältnis von 1,03 entspricht
	15	Teile Wirkstoff 1 und
	18	Teile Isopropylmyristat.

Beispiel 15

15	43,5	Teile eines Polyesters aus Ethylenglykol, Butandiol und Adipinsäure (M.G. 2000),
20	5,65	Teile Butandiol-1,4 und 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, in einer Menge, die einem NCO/OH-Verhältnis von 1,03 entspricht
	10	Teile Wirkstoff 1
	2,5	Teile Wirkstoff 2 und
	15	Teile Laurinsäurehexylester.

Beispiel 16

25 Teile eines Polypropylenglykoläthers  
(M.G. 2000)

5 25 Teile eines Polyesterter aus Butandiol-1,4  
und Adipinsäure (M.G. 2000)

4,5 10 Teile Butandiol-1,4 und  
4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, in einer Menge,  
die einem NCO/OH-Verhältnis 1,03 entspricht

10 16 Teile Wirkstoff 1

10 5 Teile Wirkstoff 2 und

16 Teile Isopropylmyristat.

Als Farbstoff wurde Eisenoxid-Pigment eingesetzt.  
Alle gemäß Beispiel 14 - 16 hergestellten Polyurethan-  
Systeme gaben den Wirkstoff über mehrere Monate hinweg  
15 gleichmäßig an die Umgebung ab.

Beispiel 17

20 g Wirkstoff 1 werden in 50 g Methylethyleketon bei  
Raumtemperatur unter gelegentlichem Umrühren gelöst.  
Dann werden 25 g N-Methylpyrrolidon und 15 Teile Iso-  
20 propylmyrisat zugesetzt und in der so erhaltenen  
Mischung 25 g eines granulierten thermoplastischen  
Polyurethans gelöst.

Die Lösung wird zu einem Film von 1 mm Dicke gegossen  
und die Lösungsmittel in einem Trockenschränk bei  
25 100 bis 150°C im Verlauf von 60 Minuten entfernt. Es  
entsteht ein homogener, transparenter Film, aus  
welchem der Wirkstoff auch bei längerer Lagerung nicht  
ausblüht.

Das Polyurethan wurde durch Umsetzung von

100 Teilen eines Butandiol/Ethylenglykol-Adipinsäure-polyesters (OH-Zahl: 51,7),  
7,5 Teilen 1,4-Butandiol und  
5 31,3 Teilen 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan (NCO/OH = 0,97)

in einer Reaktionsschnecke gemäß DE-OS 2 302 564 hergestellt.

Vergleichsversuch

10 Die *in vitro*-Freisetzung (Wirkstoff-Freigabe) von Wirkstoff 1 der aus Beispiel 1 und 2 hergestellten erfundungsgemäßen Polyurethan-Systeme wurde in folgender Weise mit einem Propoxur enthaltenden, herkömmlichen PVC-System verglichen (siehe Figur 1).

15 Die *in vitro*-Freisetzung des Wirkstoffs 1 wird über Wochen durch standardisierten und schonenden Abrieb mit Fellwalzen, die eine differenzierte Beurteilung verschiedener Systeme erlaubt, bestimmt.

20 Diese Tests entsprechen der Vorstellung eines mechanischen Wirkstoffabtriebs auf dem Tier, z.B. Rind.

In Figur 1 ist auf der Ordinate die Wirkstoffabgabe in mg und auf der Abszisse die Zeit in Tagen aufgetragen. Die Kurven A, B, C, D und E bedeuten:

A = PVC-System 6 Monate gelagert

B = PVC-System 1 Monat gelagert

C = PUR-System nach Beispiel 1

D = PUR-System nach Beispiel 2

5 E = PUR-System ohne Spreitmittel

Patenansprüche

- 1) Ektoparasitizidhaltige Polyurethane, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus einem hydrophoben in Wasser nicht quellbaren Polyurethan bestehen, das, bezogen auf das Polyurethan, 2 bis 30 Gew.-% eines Ektoparasitizids oder einer Ektoparasitizidkombination und, bezogen auf das Polyurethan, 5 - 35 Gew.-% eines Spreitmittels enthält.
- 2) Ektoparasitizidhaltige Polyurethane nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie 2 bis 30 Gew.-% eines ektoparasitizid wirksamen Carbamats oder eines ektoparasitizid wirksamen synthetischen Pyrethroids oder 2 bis 30 Gew.-% dieser Wirkstoffe in Abmischungen enthalten.
- 15 3) Ektoparasitizidhaltige Polyurethane nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie 5 bis 30 Gew.-% eines Silikonöls oder eines Fettsäureesters oder eines Fettalkohols oder einer Fettsäure oder 5 bis 30 Gew.-% einer Mischung eines oder mehrerer dieser Spreitmittel enthalten.
- 20 4) Ektoparasitizidhaltige Polyurethane nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyurethan nach dem Gießverfahren herstellbar ist und bei 24-stündiger Lagerung in Wasser bei 20°C weniger als 2 Gew.-% an Wasser durch Quellung aufnimmt.

- 5) Platten, Folien, Formkörper, Beschichtungen und Imprägnierungen, bestehend aus Polyurethanen gemäß Anspruch 1.
- 6) Verwendung von Polyurethanen gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von Platten, Folien, Formkörpern, Beschichtungen und Imprägnierungen.
- 7) Verwendung von Platten, Folien, Formkörpern, Beschichtungen und Imprägnierungen, bestehend aus Polyurethanen gemäß Anspruch 1 zur Bekämpfung von Ektoparasiten.
- 10 8) Verfahren zur Herstellung von ektoparasitizidhaltigen Polyurethanen, dadurch gekennzeichnet, daß man Polyisocyanate mit höhermolekularen, mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Gruppen aufweisenden Verbindungen sowie gegebenenfalls niedermolekularen Kettenverlängerungsmitteln und/oder monofunktionellen Kettenabbrechern in Gegenwart von 2 - 30 Gew.-% eines Ektoparasitizids oder einer Ektoparasitizidkombination und 5 - 35 Gew.-% eines Spreitmittels umsetzt.
- 9) Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß als mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktionsfähige Gruppen aufweisende Verbindungen Polyhydroxylverbindungen mit einem Molekulargewicht von 400 - 10.000 verwendet werden.

10) Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet,  
daß man als Polyhydroxylverbindungen 2 - 8 Hydroxyl-  
gruppen aufweisende Polyester, Polyether, Polythio-  
ether, Polyacetale, Polycarbonate oder Polyester-  
amide und als Polyisocyanate Toluylendiisocyanat  
oder Diphenylmethandiisocyanat verwendet.

5

0050784

1/1

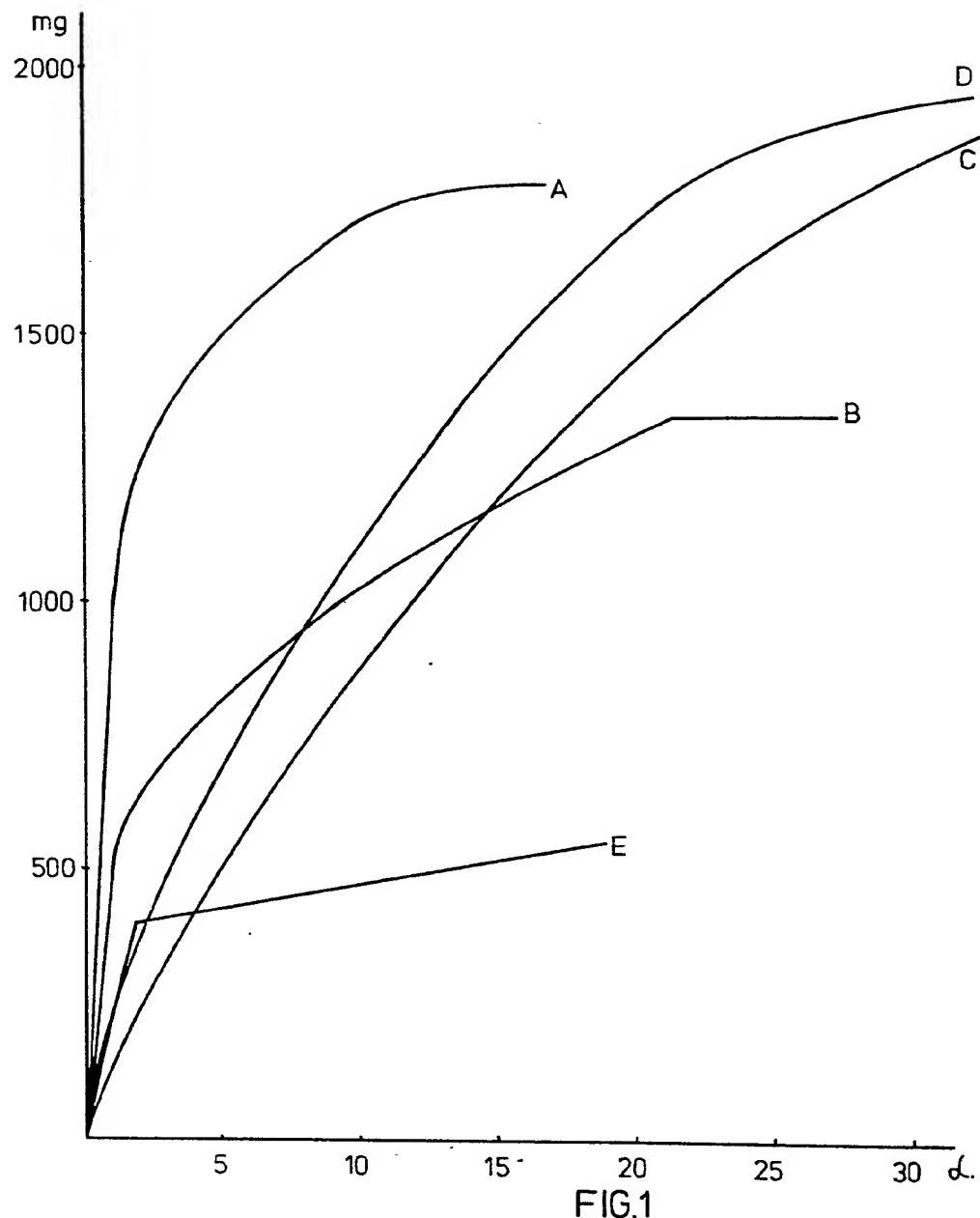


FIG.1



Europäisches  
Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

**0050784**

Nummer der Anmeldung

EP 81 10 8199

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
A	<u>US - A - 4 189 467 (M. VON BITTERA et al.)</u> -----		A 01 N 25/10 25/34
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
			A 01 N 25/10 25/34 A 01 K 27/00
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort Den Haag	Abschlußdatum der Recherche 01-02-1982	Prüfer	DECORTE